

CONCENTRATION OF AQUEOUS SOLUTION OF UREA

Publication number: JP57171956

Publication date: 1982-10-22

Inventor: SAIDA TOYOYASU; SHIMOKAWA TAKATATSU;
YANAGISAWA YUZURU; HASHIMOTO KAZUAKI;
OZAKI TOSHIMASA

Applicant: TOYO ENGINEERING CORP; MITSUI TOATSU
CHEMICALS

Classification:

- international: (IPC1-7): C07C126/08

- european:

Application number: JP19810056213 19810416

Priority number(s): JP19810056213 19810416

Report a data error here

Abstract of JP57171956

PURPOSE: To concentrate an aqueous solution of urea, rapidly, with little production of by-products, and to obtain concentrated urea solution as a liquid, by dispersing an aqueous solution of urea in the form of fine droplets, contacting the droplets with hot air to evaporate the water, and separating the concentrated droplets from the hot air. **CONSTITUTION:** An aqueous solution of urea (having a water-concentration of about 1-20wt% and usually obtained by the reaction of NH₃ and CO₂) is dispersed with a sprayer such as pressurized nozzle atomizer in the form of fine droplets having an average particle diameter of ≤ 0.5 mm. The droplets are made to contact with hot air of ≥ 132 deg.C, preferably ≤ 140 deg.C in the concentration zone to evaporate the water contained therein. Essentially whole amount of the concentrated urea solution is separated from the hot air at the downstream of the concentration zone, and taken out of the zone in the form of liquid. The process affords the production of a urea liquid having a water-content of ≤ 0.5 wt% and suitable for the manufacturing of granular urea useful as a fertilizer. Another characteristic of the process is low by-production of biuret.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP57171956

Publication Title:

CONCENTRATION OF AQUEOUS SOLUTION OF UREA

Abstract:

Abstract of JP57171956

PURPOSE:To concentrate an aqueous solution of urea, rapidly, with little production of by-products, and to obtain concentrated urea solution as a liquid, by dispersing an aqueous solution of urea in the form of fine droplets, contacting the droplets with hot air to evaporate the water, and separating the concentrated droplets from the hot air. **CONSTITUTION:**An aqueous solution of urea (having a water-concentration of about 1-20wt% and usually obtained by the reaction of NH₃ and CO₂) is dispersed with a sprayer such as pressurized nozzle atomizer in the form of fine droplets having an average particle diameter of ≤ 0.5 mm.. The droplets are made to contact with hot air of ≥ 132 deg.C, preferably ≥ 140 deg.C in the concentration zone to evaporate the water contained therein. Essentially whole amount of the concentrated urea solution is separated from the hot air at the downstream of the concentration zone, and taken out of the zone in the form of liquid. The process affords the production of a urea liquid having a water-content of ≤ 0.5 wt% and suitable for the manufacturing of granular urea useful as a fertilizer. Another characteristic of the process is low by-production of biuret. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-171956

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 126/08

識別記号

庁内整理番号
6556-4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 尿素水溶液の濃縮方法

茂原市高師226-1

⑯ 特 願 昭56-56213

⑰ 発 明 者 尾崎都司正

⑱ 出 願 昭56(1981)4月16日

茂原市町保90-1

⑲ 発 明 者 宰田豊安

⑱ 出 願 人 東洋エンジニアリング株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

藤沢市片瀬山3-14-15

⑲ 発 明 者 下川貴達

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

茂原市緑町30-15

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑲ 発 明 者 柳沢譲

⑳ 代 理 人 弁理士 若林忠

茂原市本小替1119-52

⑲ 発 明 者 橋本和明

明 細 書

1. 発明の名称

尿素水溶液の濃縮方法

2. 特許請求の範囲

1. 尿素水溶液を水分0.5重量%以下の濃度に濃縮するに当り、

(イ) 該尿素水溶液を平均粒径0.5 μ m以下の微細液滴に分散せしめ濃縮帯域中において132℃以上の熱風と接触せしめることによつて水分を蒸発させて溶融状尿素とする工程、及び

(ロ) 濃縮された尿素液の実質的に全量を該濃縮帯域下部において熱風から分離して集め、該帯域外に液状のまま取出す工程からなることを特徴とする尿素水溶液の濃縮方法。

2. 該濃縮帯域の内壁に付着した液滴を強制的に流下させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は尿素水溶液を水分0.5重量%以下の濃度に濃縮するための改良方法に関する。

アンモニアと二酸化炭素との高温高圧下における反応からの流出物流を常法により処理し、未反応物を除去して得られる尿素水溶液は濃度が70～90重量%である。したがつて、尿素的な一般的使用形態である粒状尿素を製造するためには、この水溶液を水分0.5重量%以下に濃縮することが必要である。又粒状尿素の主要な用途である肥料用尿素として使用する場合においては尿素水溶液の加熱濃縮時に副生するピウレットの含有量を通常1.0重量%以下のなるべく少ない量に抑えることが必要である。

このような濃縮の目的には種々の方法が提案されている。その一方法は尿素水溶液を真空に保つた濃縮器の上方から液滴状に分散落下させることにより、液滴が断熱的な水分の蒸発により固化する際に発生する凝固熱を利用して更に濃縮が行われて水分1～3%の結晶として下部に堆積され、一定時間滞留する間に水分の蒸発が進行して最終的に水分0.5重量%以下の結晶となり、この結晶を最下部に設けられた加熱器

により融解せしめて溶融状尿素を得る方法である。(特公昭45-39010号)この方法によれば尿素水溶液は比較的低温度で濃縮及び乾燥が行われる為ビウレット副生量が少ないとされる。

しかしながらこの方法によれば尿素水溶液の液滴が凝固した時点で水分が1~3重量%残存しており、固体粒子状態で更に乾燥させる必要がある。ところが固体粒子からの水分の蒸発は液体状態に較べて著しく遅くなる上に固体粒子同志の固着が起り易くこれが水分の蒸発や固体粒子の移動をさまたげる。そこで固体粒子同志の固着を防ぐ為に特殊な攪拌機を設置する必要があるがその効果は充分とは云えない。この方法によれば通常数分間の濃縮乾燥時間を要する。

即ち尿素水溶液を迅速に濃縮させようとする場合には、上記理由により固体粒子を経由しない方法が望ましい。

このような方法として尿素水溶液を流下薄膜式蒸発器中に流下させ、管壁からの熱により薄

では平衡水蒸気圧が低くしかも凝固するので固体乾燥となり装置が複雑となる。

本発明は尿素水溶液を液状で、極めて迅速に乾燥させることができ、かつビウレット生成量が少ない尿素水溶液の濃縮法を提供しようとするものである。

本発明の尿素水溶液の濃縮法は、尿素水溶液を水分0.5重量%以下の濃度に濃縮するに当り、

(i) 該尿素水溶液を平均粒径0.5 μ m以下の微細液滴に分散せしめ、濃縮帯域中において132℃以上の熱風と接触せしめることによつて水分を蒸発させて溶融状尿素とする工程、及び

(ii) 濃縮された液の実質的に全量を該濃縮帯域下部において、熱風から分離して集め、該帯域外に液状のまま取出す工程からなることを特徴とするものである。

本発明において濃縮さるべき尿素水溶液の水分濃度は1~20重量%、その温度は、その融点以上であればよいが、ビウレットの副生を抑える為には140℃以下であることが望ましい。

膜中の水分を蒸発させ、蒸発した水分は熱気流に伴われて排出されることにより液状のまま濃縮して溶融状尿素を得る方法が知られている。しかしこの方法によれば尿素水溶液はおよそ30秒間、約140℃の温度に加熱されるため、ビウレット副生量が0.3~0.5重量%と非常に大きい。

尿素水溶液上の水蒸気圧は第1図に示すように尿素濃度が増すにしたがつて低下し特に水分5重量%以下では極端に減少する。このため水分0.5重量%以下の高濃度にまで急速に濃縮する場合2つの方法が可能である。一つの方法は大量に不活性ガスの通気と充填層などによる気液接触の拡大で、現在通常実施されている方法である。もう一つの方法は平衡水蒸気圧以下の減圧下に蒸発させるものであるが、平衡水蒸気圧の比較的高い高温ではビウレットの生成速度が非常に大きくなる。尿素からビウレットの生成反応は脱アンモニア反応である故高温低圧の有利となるからである。一方前述のような低温

本発明において尿素水溶液を微細液滴に分散させる方法としては加圧ノズル式アトマイザー、回転円盤式アトマイザー、二流体ノズル式アトマイザー等を分散器として用いることができる。

尿素水溶液の微細液滴の平均粒径は0.5 μ m以下であればよく、上記分散器を用いて容易に達成される。なお平均粒径としては算術平均粒を使用しており、実施例1に示すような方法で測定することが出来る。

尿素水溶液の液滴の濃縮においてビウレット副生量を低く抑える為には急速な水分の蒸発が必要であるが、熱風から液滴への熱の移動及び液滴への水分の蒸発は単位液量当りの気液接触面積が大きい程促進される。例えば流下薄膜式蒸発機の場合液量1 m^3 当り2000~3000 m^2 であり、充填層についても同程度である。一方粒径0.5 μ m以下の微小液滴では液量1 m^3 当り12000 m^2 以上に達する。

さらに液滴上の平衡水蒸気圧はその曲率半径に反比例して増大することが知られており、こ

の効果は液滴径 0.5 μ m 以下において顕著となる。即ち液滴径が 0.5, 0.3, 0.1 μ m の各場合について、水平面上の平衡蒸気圧に較べて各々 3%, 7.5%, 15% 蒸気圧が増大し、水分の蒸発が有利となる。一方固体粒子の乾燥の場合は、このような効果は期待できない。すなわち、微細液滴の液滴径が小さい程、水分の蒸発が促進され、短時間に濃縮が完了するので、濃縮器の容積当りの蒸発能力が著しく増大する。微小液滴の液滴径が 0.5 μ m を越える場合は蒸発速度が低下し、水分 0.5 重量% 以下に濃縮させる為には比較的長時間、熱風と接触させる為ピウレット生成量が増大する。

本発明における熱風としては 132℃ 以上に加熱した、空気、窒素、アルゴン、アンモニアガス、メタン、水素、炭酸ガス、一酸化炭素等の単独又はこれらの任意の二成分以上の混合ガスを用いることができる。熱風は必要に応じて予め乾燥して低湿分にしておくことが望ましい。熱風は尿素水溶液の水分蒸発に必

度上昇に伴うピウレット副生を抑制する必要上、濃縮の全過程において液滴温度を低目に保つことができる並流接触法が望ましく、逆に液滴温度がやゝ高目になる向流接触法ではピウレット生成量がやゝ高目になる。

濃縮器内における微細液滴の熱風との所要接触時間は主として液滴径及び尿素水溶液の水分によつて決まるが、通常 1～5 秒であり、前記の減圧濃縮法（濃縮所要時間は 1～3 分）、流下薄膜式濃縮法（濃縮所要時間約 30 秒）等に較べて極めて短時間に濃縮が完了する。

尿素水溶液の微細液滴は熱風と接触しながら濃縮器の底に落下する間には完全に濃縮が完了するが、濃縮された微小液滴の一部は熱風の乱れ等の原因により濃縮器の内壁に付着する。付着した微小液滴は数個液滴が会合した後内壁をゆつくりと流下する。この間熱風にさらされて高温になりピウレット副生量が増大する。従つて内壁に付着した微小液滴を強制的に速やかに流下させる必要がある。強制的に流下させる

要な熱量を供給するので、尿素水溶液の水分及び供給量に応じて熱風の吹き込み温度を選らぶ必要がある。

熱風の吹き込み温度が蒸発熱量に応じた適正温度範囲に較べて低過ぎると、尿素水溶液の液滴は濃縮の途中で温度低下により固化してしまい、その後の乾燥が極めて遅くなる。又上記適正温度範囲以上になると乾燥速度は上昇するが液滴温度が上昇し過ぎ、ピウレット生成量が増大する。

以上の点を考慮して、熱風の吹き込み温度は通常 150～400℃ の範囲で選定される。

濃縮帯域における熱風と尿素水溶液の微細液滴との接触のさせ方としては落下する微細液滴に対して上向きに熱風を流す向流接触法、下向きに熱風を流す並流接触法があり、又噴水の如く上方に分散された微細液滴に対して下向きに熱風を流すことにより向流及び並流に接触させる複合流接触法等が代表的な接触法である。これらの方法のいずれでもかまわないが液滴の温

方法としては次に示す方法が適用できる。

- (A) 濃縮器内に内壁を拭くワイパーを設け付着液の流下及び落下を促進すると共に内壁の温度を尿素の融点である 132℃ 以上で、且つなるべく低い温度に保つ方法がよい。ワイパーの形状としてはヘリカルリボン型のワイパーを垂直軸で回転させて付着液をおし下げるようにし、且つ、ワイパーの内壁との接触部は屈曲性を有する耐熱ゴム、ステンレス製ブラシ等を用いるとよい（第 2 図参照）。
- (B) 濃縮器内に垂直軸で回転する截頭円錐型のコーンを設け、熱風と接触して濃縮された微細液滴の一部は該コーンの内面に付着させる。付着した液滴は回転するコーンからの遠心力により、急速に流下して、底部に到達する（第 3 図参照）。
- (C) 濃縮されて濃縮器外に取り出された熔融状尿素の相当部分を、濃縮器に戻し、濃縮器内壁上部に設けた堰を越えて均一に流下させ、内壁部に急速に流下する液膜を形成させ、濃

縮された微細液滴の一部は該液膜に捕えられ、濃縮器底部に流下して排出される(第4図参照)。

- (D) 濃縮器の底部から挿入され、内壁に沿って回転するエアースルームを設け、エアースルームに設けられた複数個のノズルから内壁に向かつて斜め下方に熱風を吹きつけて内壁に付着した微細液滴を吹き落とす。

本発明の濃縮方法によれば尿素水溶液は微小液滴の状態で1~5秒の短時間で、水分0.5重量%以下の溶融状尿素になる為、ピウレット副生量が0.10重量%以下と極めて少ない。

以下本発明の方法を実施例により図面に従って説明する。

実施例 1

第2図に示すような直径2.0 m高さ2.0 mの濃縮器1の頂部から温度120℃、水分12重量%、ピウレット含量0.30重量%の尿素水溶液400 kg/hrを導管4により回転数7500 rpmで回転する直径15 cmの回転円盤式アトマイ

ザー2上に供給した。尿素水溶液は微細液滴に分散され、導管5を通じ、回転円盤式アトマイザー2の上部より旋回しながら導入された250℃、湿分0.01 kg水/kg乾燥空気の空気750 kg/時と並流接触して濃縮されながら落下し濃縮器1の底部に集積した。一方、濃縮器1の内壁に付着した乾燥液滴は30 rpmで回転するワイパー8により速やかに流下せしめられて濃縮器1の底部に集まり、導管6を通して濃縮器1の外へ取り出された。

得られた溶融状尿素は温度135℃、水分0.26重量%ピウレット含量0.32重量%(濃縮に伴う副生量0.02重量%)収量350 kg/時であつた。一表に結果を示す。

なお濃縮器1の側壁はジャケット11内に導管9により導入し、導管10により排出される2.2 kg/cm² Gの水蒸気により135℃に加熱した。

又蒸発水分を含む空気は導管3を通じて排出された。温度は140℃であつた。

試験結果を第一表に示す。

実施例 4

回転円盤式アトマイザーの回転数を、4000 rpmにした以外は実施例3と全く同じ条件で試験を行つた。第一表に結果を示す。

実施例 5

第3図に示すように直径3.5 m長さ3.5 mの円筒形の濃縮器1の頂部に孔径1 mmの穴7ヶを有するスプレーノズル2を設け、導管4を通して導入された圧力2 kg/cm² Gの水分12重量%、ピウレット含量0.3重量%、温度120℃の尿素水溶液800 kg/hを該スプレーノズルにより分散させ、こうして得られた液滴を導管5により導入された270℃の熱風2000 kg/hと並流接触させた。濃縮された液滴は大部分落下し、又一部は上端直径2.9 m、下端直径3.3 m、高さ3.3 mの回転数300 rpmで回転するコーン12の内面に付着して流下して濃縮器1の底部に集積され導管6を通じて外部に取り出された。

実施例 2

実施例1において回転円盤式アトマイザー2の回転数を4000 rpmにする以外、実施例1と全く同じ、装置及び条件で試験を行つた。

結果は第一表に示す。

実施例 3

実施例1の濃縮器に温度140℃、水分3重量%、ピウレット含量0.4重量%の尿素水溶液700 kg/h及び200℃の熱風600 kg/hを供給し、直径15 cmの回転円盤式アトマイザーの回転数を7500 rpmとして分散させた。

$$\text{平均粒径} = 10 \left(\frac{W}{\pi N \rho} \right)^{1/3} \text{ (ミリメートル)}$$

得られた溶融状尿素は温度136℃、水分0.29重量%、ピウレット含量0.34重量%（副生量0.04重量%）であり、収量は700kg/hであつた。又蒸気水分を含む空気は導管3を通して排出された。温度は139℃であつた。

実施例1と同じ方法で微細液滴の平均粒径を求めたところ0.30μmであつた。

比較例 1

実施例5において尿素水溶液の圧力を0.3kg/cm²Gにする以外実施例5と全く同じ条件で試験を行つた。濃縮試験結果を第一表に示す。

又実施例1と同じ方法で微細液滴の平均粒子を求めたところ0.90μmであつた。

比較例 2

実施例1においてワイバー8の回転を止めて試験を行つたところ得られた溶融状尿素は温度135℃、水分0.25重量%ピウレット0.61重量%（副生量0.31重量%）収量700kg/hであり、ピウレット副生量が著しく増大した実施例 6

第4図に示すような直径2.0m高さ2.0mの濃縮器1の頂部から温度120℃、水分12重量%、ピウレット含量0.30重量%の尿素水溶液400kg/hrを導管4から回転数7500rpmで回転する直径15cmの回転円盤式アトマイザー2上に供給して微細液滴に分散させた。これらの微細液滴は導管5を通じて導入された温度250℃、湿分0.01kg水/kg乾燥空気の空気750kg/時と並流接触せしめられて濃縮されながら落下し、濃縮器1の底部に集まり、導管6を通じ、ポンプ13により排出され、この内1200kg/hの溶融状尿素は導管14を通じて再び濃縮器1内に入り、側壁上部の堰15を越えて、内壁を均一に流下しながら、内壁に飛来した一部の微細液滴を捕えた。

一方残りの溶融状尿素350kg/hは導管16を通じ、外部へ取り出された。

得られた溶融状尿素は135℃、水分0.25重量%ピウレット含量0.32重量%（副生量0.02重量%）収量348kg/時であつた。第

一表に結果を示す。

又蒸気水分を含む空気は導管3を通じて排出された。

温度は140℃であつた。

試験結果一覧表

第一表

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 6 |
|-----------------------------------|------------------|----------|----------|----------|------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------|
| 濃縮器の内径 (m) | 2.0 | ← | ← | ← | 3.5 | ← | 2.0 | ← |
| 高さ (m) | 2.0 | ← | ← | ← | 3.5 | ← | 2.0 | ← |
| 内壁付着液強制流下方法 | ヘリカルリボン 型ワイパー | ← | ← | ← | 截頭円錐型 コーン | ← | 自然落下 | 溶融状尿素 の循環 |
| 分散器 型式 | 回転円盤式 | ← | ← | ← | 加圧ノズル式 | ← | 回転円盤式 | ← |
| 寸法 | 直径 15 cm | ← | ← | ← | 孔径 1φ×7ヶ | ← | 直径 15 cm | ← |
| 運転条件 | 回転数 7500 rpm | 4000 rpm | 7500 rpm | 4000 rpm | 圧力 2 kg/cm ² G | 0.3 kg/cm ² G | 回転数 7500 rpm | ← |
| 尿素水溶液の水分 (重量%) | 12 | ← | 3 | ← | 12 | ← | ← | ← |
| ピュレット含量 (%) | 0.30 | ← | 0.40 | ← | 0.30 | ← | ← | ← |
| 温度 (°C) | 120 | ← | 140 | ← | 120 | ← | ← | ← |
| フィード量 (kg/時) | 400 | ← | 700 | ← | 800 | ← | ← | 400 |
| 熱風の温分 (kgH ₂ O/kg乾燥空気) | 0.01 | ← | 0.01 | ← | ← | ← | ← | ← |
| 温度 (°C) | 250 | ← | 200 | ← | 290 | ← | 250 | ← |
| フィード量 (kg/時) | 750 | ← | 600 | ← | 1500 | ← | ← | 750 |
| 気液接触法 | 並流 | ← | ← | ← | ← | ← | ← | ← |
| 液滴の平均粒径 (μ) | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.90 | 0.10 | 0.10 |
| 熱風の出口温度 (°C) | 140 | 142 | 138 | 140 | 139 | 173 | 140 | 140 |
| 溶融状尿素の水分 (重量%) | 0.26 | 0.30 | 0.25 | 0.29 | 0.29 | 1.90 | 0.25 | 0.25 |
| ピュレット含量 (%) | 0.32 | 0.33 | 0.42 | 0.44 | 0.34 | 0.31 | 0.61 | 0.32 |
| ピュレット増加量 (%) | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.31 | 0.02 |
| 温度 (°C) | 135 | 136 | 135 | 136 | 136 | 142 | 135 | 135 |
| 収量 (kg/時) | 350 | 350 | 679 | 678 | 700 | 714 | 700 | 348 |

4. 図面の簡単な説明

第1図は尿素水溶液上の水蒸気圧と尿素水溶液中の水分との関係を示すグラフ、第2図は濃縮器内壁に付着した液滴をワイパーによつて強制的に流下せしめるようにした濃縮器の一例の概略図、第3図は濃縮器内壁の内側に回転コーンを設置したコーン内壁に付着した液滴を遠心力により強制的に流下せしめるようにした濃縮器の他の一例の概略図、第4図は濃縮器内壁に溶融状尿素の急速流下液膜を形成して濃縮器内壁に飛散してくる液滴を捕集して流下させるようにした濃縮器のさらに他の一例の概略図である。

- 1 …… 濃縮器
- 2 …… 液滴生成器
- 3 …… 導管 (排気)
- 4 …… 導管 (尿素水溶液)
- 5 …… 導管 (熱風)
- 6 …… 導管 (濃縮された尿素液)
- 8 …… ワイパー

1 2 …… 回転コーン

1 5 …… 堰

特許出願人

東洋エンジニアリング株式会社

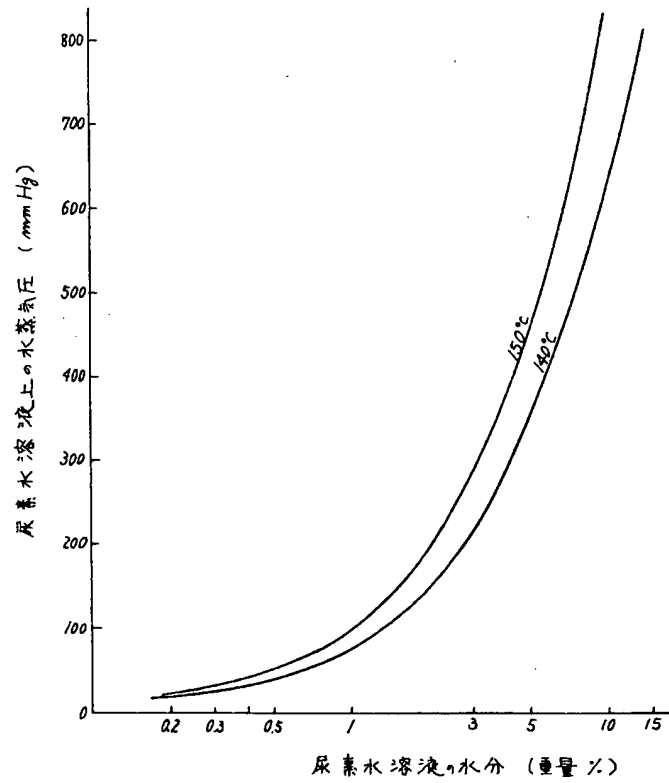
三井東圧化学株式会社

代理人

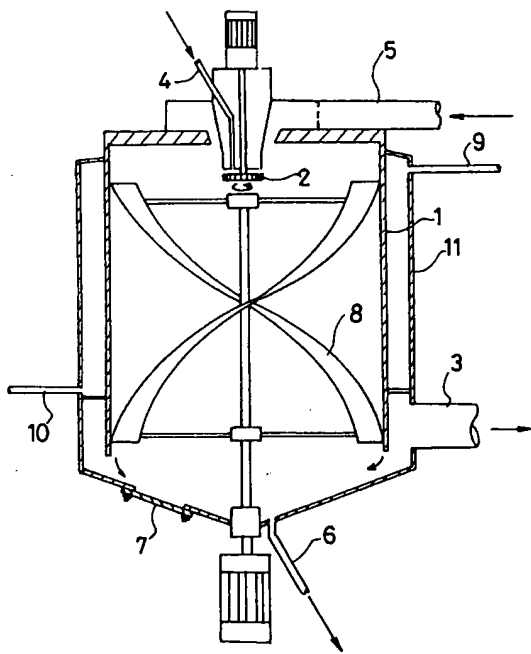
若 林

忠

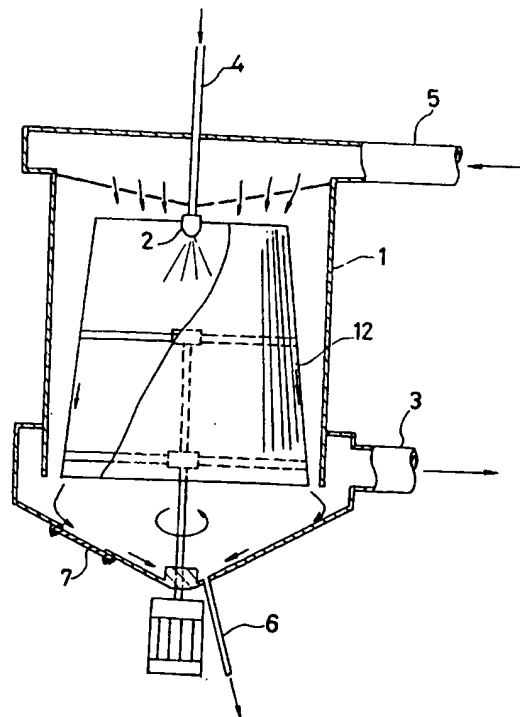




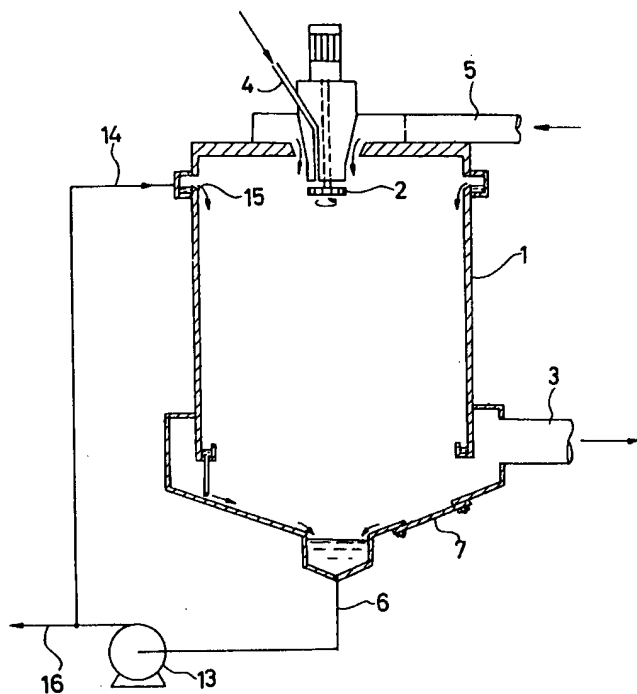
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図